

アルコキシヒドロシランをシリレン源として用いた 遷移金属シリレン錯体の新規合成法の開発

著者	佐藤 高洋
号	47
学位授与番号	2101
URL	http://hdl.handle.net/10097/39135

氏名・(本籍)	佐 藤 高 洋
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2101号
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科、専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	アルコキシヒドロシランをシリレン源として用いた遷移金属シリレン錯体の新規合成法の開発
論文審査委員	(主査) 教授 飛田 博 実 教授 小林 長 夫, 川 崎 雅 司

論 文 目 次

第1章 緒言

第2章 ヒドリド(2-ピリジルオキシシリル)鉄錯体からの2-ピリドンの脱離

第3章 ビス(アルコキシシリル)鉄錯体からのジアルコキシシランの脱離

第4章 ケイ素と窒素を配位原子とする新規なキレート鉄錯体の合成と性質

第5章 結語

第1章 緒言

遷移金属シリレン錯体は、ジヒドロシランの脱水素縮合によるポリシランの生成などの様々な触媒反応において、中間体と考えられている重要な化学種である。ヒドロシランをシリレン源としたシリレン錯体合成法として、既にジヒドロシランからの脱水素、アミノヒドロシランからの脱アミン、ヒドロシランからの脱シランによるものが知られている。しかしアルコキシヒドロシランからの脱アルコールによる合成例はない(スキーム1)。

一般にアルコキシ基をもつシランの合成および取り扱いが容易であり、実用的価値が高い。そこで本研究ではアルコキシヒドロシランをシリレン配位子の前駆体として用いることを検討した。遷移金属フラグメント L_nM にアルコキシヒドロシラン $HSiR_2OR'$ が酸化的付加するとヒドリド(アルコキシシリル)錯体 $L_nM(H)(SiR_2OR')$ となる。そこで本研究では $L_nM(H)(SiR_2OR')$ 錯体からの脱 HOR' によるシリレン錯体 $L_nM=SiR_2$ の生成が起こるかどうか特に注目した。

第2章 ヒドリド(2-ピリジルオキシシリル)鉄錯体からの2-ピリドンの脱離

$Cp^*(CO)Fe(H)\{SiMe_2O(2-C_5H_4N)\}_2$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) (1) に $AlEt_3$ を加えると、2-ピリドンが脱離した形の

シリレン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}\{\text{SiMe}_2\cdots\text{O}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})\cdots\text{SiMe}_2\}$ (2) が生成した (スキーム2)。錯体1においてケイ素上のピリジルオキシ基のピリジン窒素が鉄上のヒドリド配位子をプロトンとして引き抜き、2-ピリドンが脱離すると推定される。これを支持する実験的事実として、本研究では1の結晶状態および溶液状態で微弱ながら $\text{N}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}$ 型の静電的な相互作用が働いていることを明らかにした。この脱離反応は逆反応 (2への2-ピリドンの付加) との不利な平衡にあると考えられる。実際に1単独の熱反応または光反応では錯体2の生成は観測されなかった。また別の実験において2への2-ピリドンの付加によってほぼ定量的に1が得られた。 AlEt_3 存在下では AlEt_3 が発生する2-ピリドンを分解して EtH と $\text{AlEt}_2\text{O}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})$ (3) の形に変換するため、1の生成が非可逆的に進行したと考えられる。また、2-ピリドンを分解する試薬として BPh_3 や NaH も有用であることを見出した。本反応は、単離された $\text{L}_n\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_2\text{OR}')$ 型の錯体から HOR' が脱離する反応を観測した初めての例である。

この脱離反応を利用して $\text{HSiMe}_2\text{O}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})$ (4) をシリレン配位子の前駆体としたシリレン錯体の合成を行った。 AlEt_3 の存在下で $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}\{K^2(\text{Si}_i\text{N})\text{-SiMe}_2\text{O}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})\}$ (5b)と4との混合物を加熱することによって錯体2が生成した (スキーム3)。また、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と4との光反応によって $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{H})\{\text{SiMe}_2\cdots\text{O}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})\cdots\text{SiMe}_2\}$ (6) が生成した (スキーム4)。どちらの反応もヒドリド (2-ピリジルオキシシリル) 錯体からの2-ピリドンの脱離を経由する機構で説明できる。後者の反応では、錯体6の鉄フラグメントの供給源である配位不飽和なカルボニル鉄フラグメント $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 等が、ルイス酸として2-ピリドンを分解する役割も果たしていると推定される。

第3章 ビス (アルコキシシリル) 鉄錯体からのジアルコキシシランの脱離

$\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{OMe})_2$ (7) の分解では、7から HOMe が脱離した形のシリレン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}\{\text{SiMe}_2\cdots\text{O}(\text{Me})\cdots\text{SiMe}_2\}$ (8) は生成しなかった。主な分解生成物は $\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$ だった (スキーム5)。この際に生成する鉄フラグメントの同定には至っていないが、 $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})(=\text{SiMe}_2)$ が発生していると推定される。 $\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$ の脱離は、錯体7において一方のシリル基上の OMe 基がもう一方のシリル基を求核攻撃して起こると説明される。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{HSiR}_2\text{OR}'$ ($\text{R}' = \text{アルキル, アリール}$) との光反応では、 $\text{SiR}_2(\text{OR}')_2$ が生成した。 $\text{SiR}_2(\text{OR}')_2$ の生成はビス (アルコキシシリル) 鉄錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiR}_2\text{OR}')_2$ の分解によって起こると推定され、その分解でシリレン錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{SiR}_2)$ が発生すると考えられる。 HMPA 存在下での光反応でシリレン錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_4(=\text{SiR}_2 \cdot \text{HMPA})$ が生成したことはこの機構を支持する (スキーム6)。

以上の結果から、アルコキシヒドロシラン $\text{HSiR}_2\text{OR}'$ からのシリレン錯体生成に関して二通りの有力な機構の存在が明らかになった。一つは $\text{L}_n\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_2\text{OR}')$ からの HOR' の脱離を経由する機構であり、もう一つは $\text{L}_n\text{M}(\text{SiR}_2\text{OR}')_2$ からの $\text{SiR}_2(\text{OR}')_2$ の脱離を経由する機構である (スキーム7)。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ とアルコキシヒドロシランとの光反応において、前者の機構は $\text{OR}' = \text{O}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})$ の場合に特別であり、 $\text{OR}' = \text{O}(\text{alkyl}), \text{O}(\text{aryl})$ の場合には後者の機構で進行すると考えられる。

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{OMe})$ (9) から直接 HOMe が脱離することを示す実験結果は得られていない。しかし HMPA 存在下では、9に HMPA が配位した5配位ケイ素化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{OMe} \cdot \text{HMPA})$ (10) からの HOMe の脱離を経由してシリレン錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_2 \cdot \text{HMPA})$ が生成していることを示唆する実験結果が得られた (スキーム8)。従って、 HMPA のケイ素への配位を利用すれば、上で述べた HOR' の脱離を経由する機構が $\text{OR}' = \text{O}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})$ 以外の場合にも進行する可能性が示唆された。

第4章 ケイ素と窒素を配位原子とする新規なキレート鉄錯体の合成と性質

新しいタイプのキレート配位子 $\kappa^2(\text{Si},\text{N})\text{-SiMe}_2\text{O}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ をもつ鉄錯体 $\text{Cp}'(\text{CO})\text{Fe}\{\kappa^2(\text{Si},\text{N})\text{-SiMe}_2\text{O}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}$: 5a, Cp^* : 5b) を合成し、その構造と性質を明らかにした。

錯体5bは第2章の研究中に $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})\{\text{SiMe}_2\text{O}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2$ (1) の熱分解または光分解の生成物として偶然発見した。本章ではより簡便な合成法として $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{O}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ の光分解による方法および $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_3$ または $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ と $\text{HSiMe}_2\text{O}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ の混合物の光照射による方法を開発し、5aまたは5bを得た (スキーム9)。

5aおよび5bは従来の $\kappa^2(\text{Si},\text{N})$ -キレートと異なりキレート環内に互変異性が可能な $\text{O}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ の部分を有する。X線結晶構造解析の結果から、これらの錯体はSi-Oが単結合でFe-Nが供与結合であるシリル錯体型 (I) とSi-Oが供与結合でFe-Nが単結合であるシリレン錯体型 (II) という2つの極限構造の共鳴混成体として存在することが分かった (図1)。

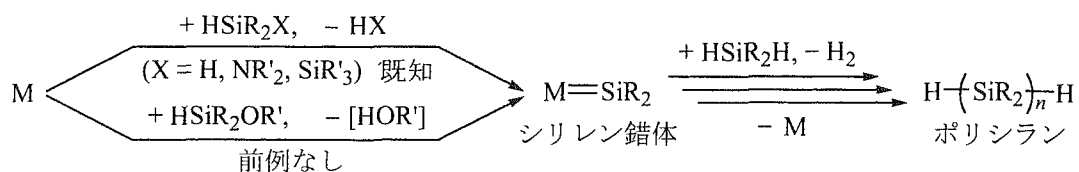
5aおよび5bはSi-O結合およびFe-N結合が強固なため従来の $\kappa^2(\text{Si},\text{N})$ -キレートよりも高い熱的安定性を示した。PPh₃等との配位子交換において、Fe-N 配位結合の開裂は100℃程度で起こり、この時Fe上のCO配位子は置換不活性だった。一方光照射下では $\text{SiMe}_2\text{O}(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ 配位子は置換不活性だがFe上のCO配位子が容易に解離して配位子交換が起こった。これらの反応を利用して将来的にはその空いた配位座への基質の配位を利用した触媒反応などへの応用が期待できる。

MeOHおよびNaOMeによる求核攻撃に関して、今回のキレートはMeOH単独に対しては80℃程度まで安定だが、NaOMeに対しては室温で容易に反応してキレートが分解することが分かった。水やアルコールなどの弱い求核剤に対してはある程度の耐性を有するが、強い求核剤によって容易に分解してしまうと予想される。

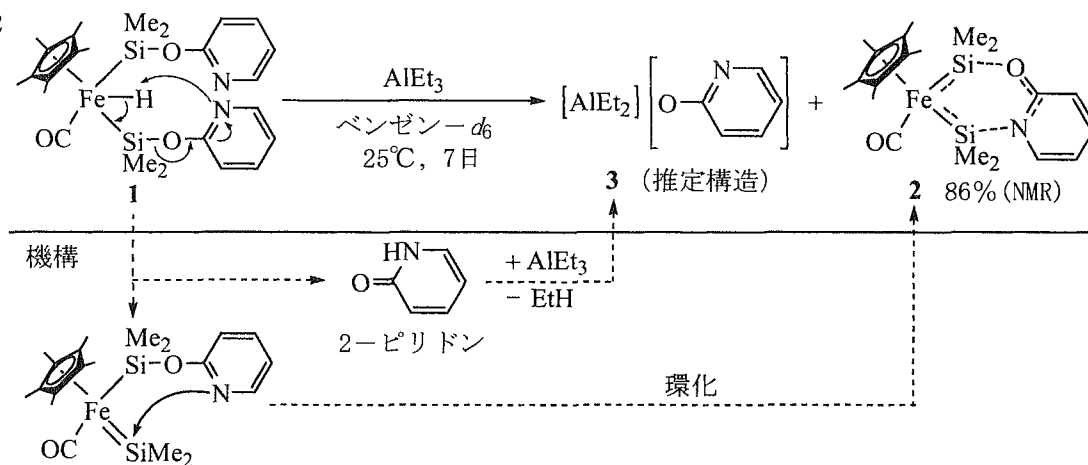
第5章 結語

本研究によってアルコキシヒドロシランが一般的にシリレン配位子の前駆体となりうることが示された。その反応の駆動力となる新しい二つの脱離様式を本研究で提案した。すなわち、 $\text{L}_n\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_2\text{OR}')$ からのHOR'の脱離および $\text{L}_n\text{M}(\text{SiR}_2\text{OR}')_2$ からの $\text{SiR}_2(\text{OR}')_2$ の脱離である。これらの新しい脱離反応を認知したことにより、従来にはない反応経路の設計が可能になった。シリレン錯体はケイ素化合物の様々な変換反応の中間体として仮定されており、特にヒドロシランの重合や不均化反応の中間体として重要と考えられる。今後、アルコキシヒドロシランを合成原料として、上記の脱離によるシリレン錯体の発生を経由した触媒的重合や触媒的不均化反応の実現が期待される。

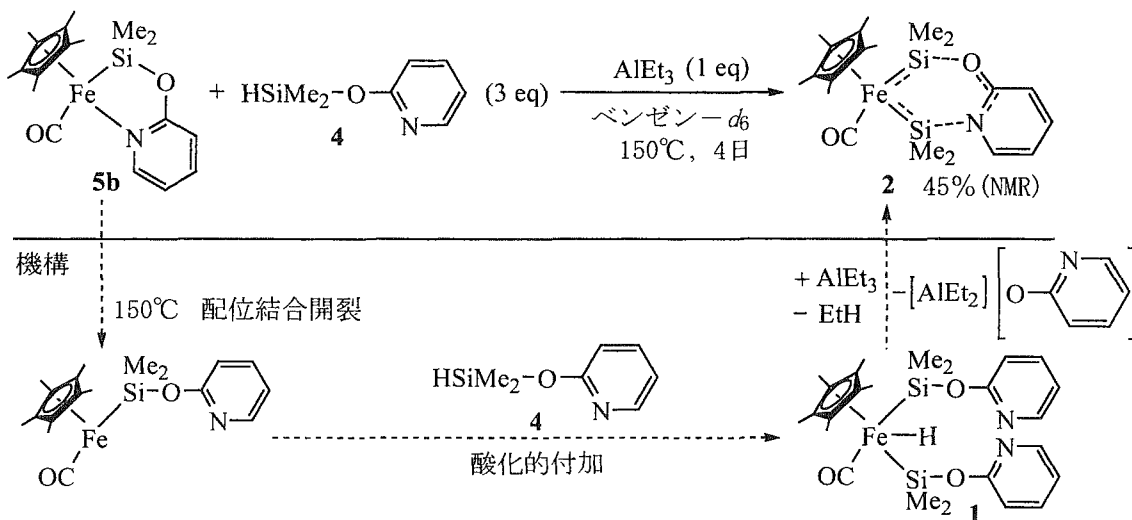
スキーム1



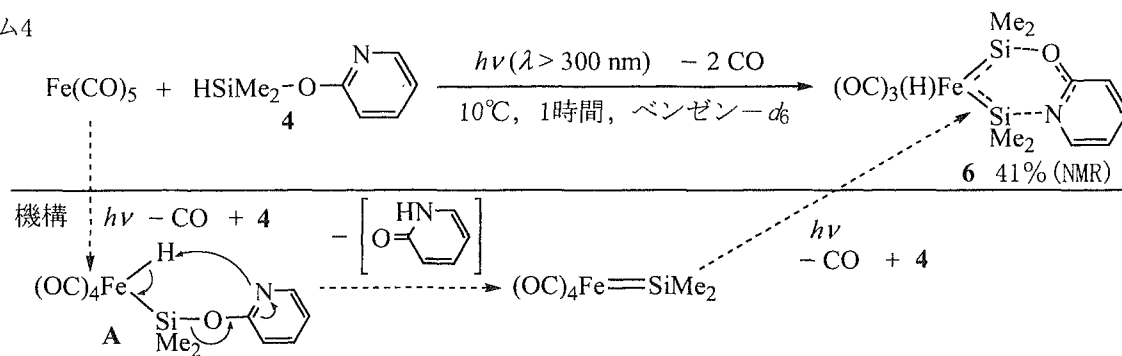
スキーム2



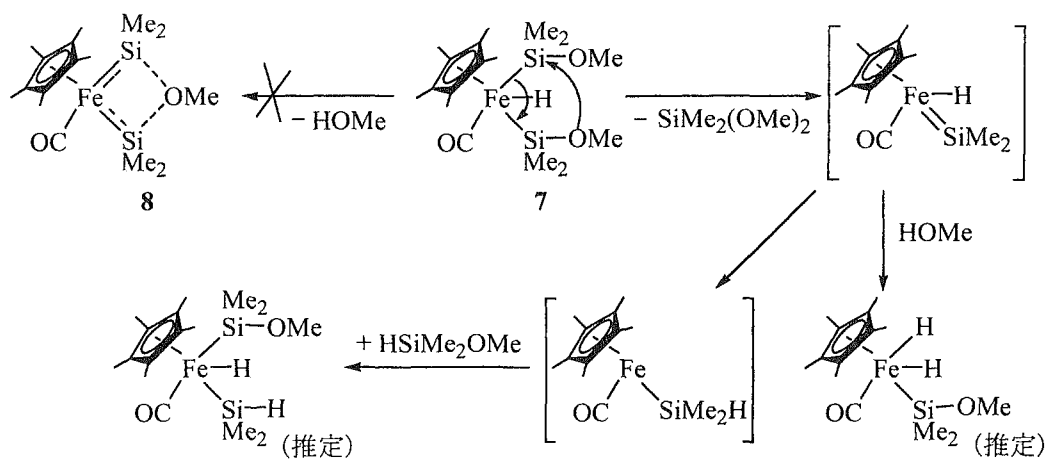
スキーム3



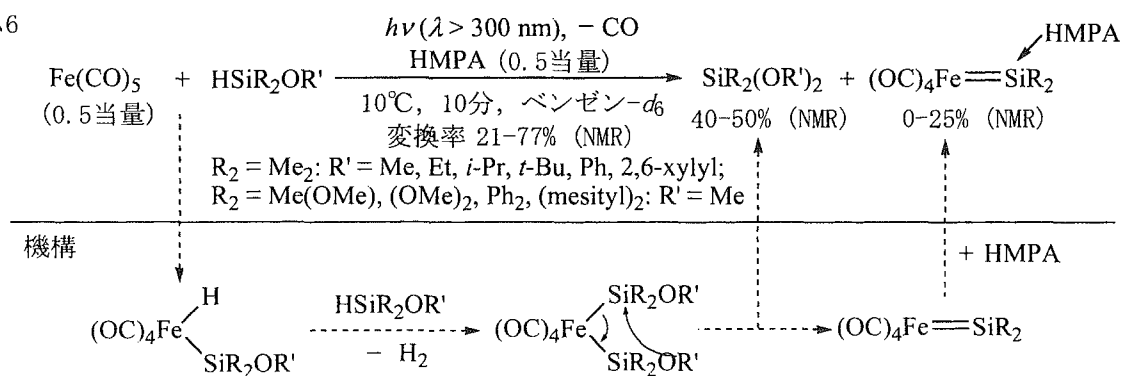
スキーム4



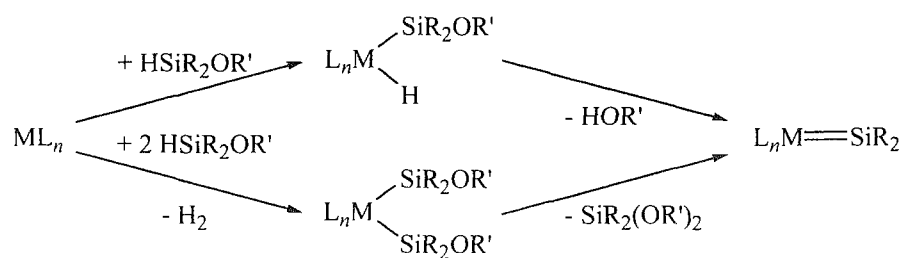
スキーム5



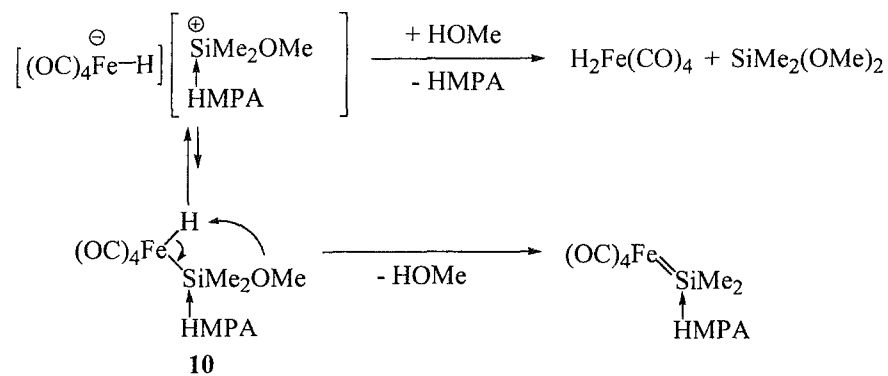
スキーム6



スキーム7



スキーム8



スキーム9

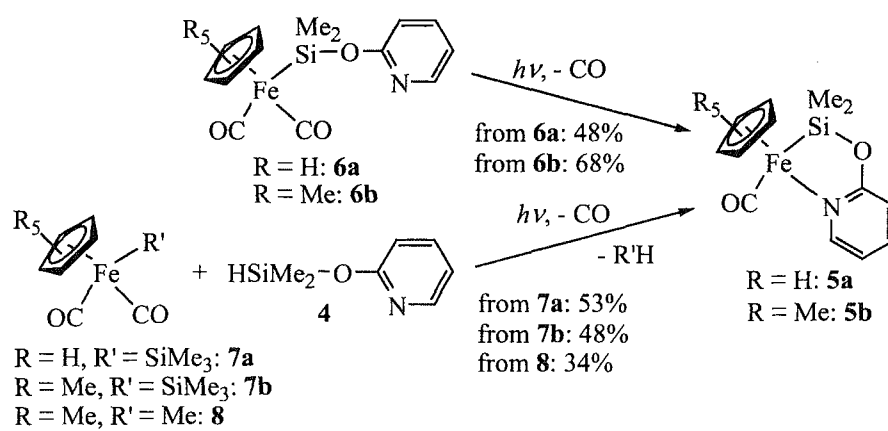
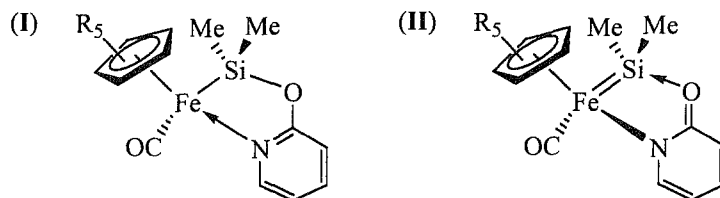


図1



論文審査の結果の要旨

遷移金属シリレン錯体はジヒドロシランの脱水素縮合によるポリシランの生成などの様々な触媒反応において、中間体と考えられている重要な化学種である。これまでシリレン配位子の前駆体としては、ケイ素上にヒドロ基、アミノ基およびシリル基をもつヒドロシランが知られていたが、より入手しやすく取扱いが容易なアルコキシ基をもつヒドロシランの前例はなかった。この論文は、アルコキシヒドロシランをシリレン源として用いた、遷移金属シリレン錯体の新規合成法について、著者が行なった研究を記述したものである。本研究の成果を以下に要約する。

(1) $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})\{\text{SiMe}_2\text{O}(2\text{-C}_3\text{H}_4\text{N})\}_2$ (1) に AlEt_3 を作用させることにより、1 から 2-ピリドンが脱離した形のシリレン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}\{\text{SiMe}_2\cdots\text{O}(2\text{-C}_3\text{H}_4\text{N})\cdots\text{SiMe}_2\}$ (2) を主生成物として得ることに成功している。この反応は錯体1において、ケイ素上のピリジルオキシ基のピリジン窒素が鉄上のヒドリド配位子をプロトンとして引き抜き、2-ピリドンが AlEt_3 による捕捉により非可逆的に脱離して進行したと推定される。本研究は、単離された $\text{L}_n\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_3\text{OR}')$ 型の錯体から HOR' が脱離する反応を観測した初めての例である。

(2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と HSiMe_2OR の HMPA 存在下での光反応では、 $\text{SiMe}_2(\text{OR})_2$ の脱離を伴って、HMPA のケイ素原子への配位により安定化されたシリレン鉄錯体を得られた。この反応ではヒドロシランの2段階の酸化的付加および水素の還元的脱離により生成するビス（アルコキシシリル）錯体を、重要な中間体として仮定することができる。さらにシリル配位子上のアルコキシ基がもう一方のシリルケイ素を分子内で求核攻撃することにより、 $\text{SiMe}_2(\text{OR}')_2$ とシリレン錯体が生成すると考えられる。

以上のように、用いるアルコキシ基の種類により、著者は2種類のシリレン配位子の発生法の開発に成功した。この成果は今後、アルコキシシランをケイ素源として用いた、新規触媒反応の開発につながるものであり、その社会的インパクトは大きい。

本論文は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、佐藤高洋提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。